

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 24 January 2001 (24.01.01)	
International application No. PCT/JP00/04623	Applicant's or agent's file reference BRC00P248A
International filing date (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)	Priority date (day/month/year) 12 July 1999 (12.07.99)
Applicant FUJIWARA, Tadayuki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 18 December 2000 (18.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Maria Kirchner Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PARENT COOPERATION TREATY

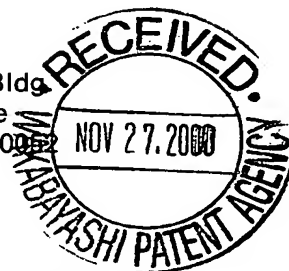
From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT:

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 16 November 2000 (16.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BRC00P248A	
International application No. PCT/JP00/04623	International filing date (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 12 July 1999 (12.07.99)
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
12 July 1999 (12.07.99)	11/198160	JP	18 Augu 2000 (18.08.00)
13 July 1999 (13.07.99)	11/199098	JP	18 Augu 2000 (18.08.00)
13 July 1999 (13.07.99)	11/199099	JP	18 Augu 2000 (18.08.00)
16 Augu 1999 (16.08.99)	11/230059	JP	18 Augu 2000 (18.08.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Y. KUWAHARA

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

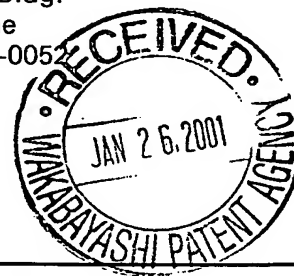
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 18 January 2001 (18.01.01)		
Applicant's or agent's file reference BRC00P248A		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP00/04623	International filing date (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)	
Priority date (day/month/year) 12 July 1999 (12.07.99)		
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
18 January 2001 (18.01.01) under No. WO 01/04706

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/00-7/42, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 7-92681, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 April, 1995 (07.04.95), Claim 1; Par. No. [0127] (Family: none)	1-6 7-11
X Y	JP, 6-266110, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>) 22 September, 1994 (22.09.94), Claim 5; Par. No. [0011] (Family; none)	1-6 7-11
Y Y	JP, 10-207069, A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 07 August, 1998 (07.08.98), Claims; Par. Nos. [0013] - [0016], [0047] - [0051] (Family: none)	7-9 10-11
Y	US, 5968713, A (Fujitsu Limited, Kawasaki, Japan), 19 October, 1999 (19.10.99), Abstract, Claim & US, 6013416, A & JP, 9-90637, A & KR, 97002472, A & DE, 19626003, A	7-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October, 2000 (05.10.00)

Date of mailing of the international search report
17 October, 2000 (17.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



THIS PAGE BLANK (USPTO)



P.B.5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Europäisch s
Patentamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

European
Patent Office

Branch at
The Hague
Search
division

Office européen
des brevets R.W.

Département à
La Haye
Division de la
recherche

HOFFMANN - EITLE
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastrasse 4
81925 München
ALLEMAGNE

EINGEGANGEN

- 3. Feb. 2003

HOFFMANN • EITLE MÜNCHEN
PATENTANWÄLTE RECHTSANWÄLTE

Datum/Date

31.01.03

Zeichen/Ref./Réf.

91 399 a/fi

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°

00942481.3-1242-JP0004623

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.



THIS PAGE BLANK (USPTO)



European Patent
Office

SUPPLEMENTARY

PARTIAL EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

which under Rule 45 of the European Patent Convention shall be considered, for the purposes of subsequent proceedings, as the European search report

EP 00 94 2481

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	US 5 498 506 A (H. WENGENROTH ET AL.) 12 March 1996 (1996-03-12)	1-6	G03F7/039
Y	* column 8; examples 8,9 *	7-9	H01L21/027
	---		G03F7/004
X	US 5 876 900 A (S. WATANABE ET AL.) 2 March 1999 (1999-03-02)	1-6	
	* column 29; example 1 *		

X	EP 0 749 044 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 18 December 1996 (1996-12-18)	1,2,5	
	* page 5, line 7; example 1 *		

Y	EP 0 856 773 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.) 5 August 1998 (1998-08-05)	7-9	
	* page 10; example 1 *		

X	EP 0 537 524 A (SHIPLEY COMPANY INC.) 21 April 1993 (1993-04-21)	1,2,5,6	
	* page 4, column 6, line 8 - line 16 *		
	* page 4, column 6, line 36 *		

	-/--		
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
INCOMPLETE SEARCH			G03F
The Search Division considers that the present application, or some or all of its claims, does/do not comply with the EPC to such an extent that a meaningful search into the state of the art cannot be carried out, or can only be carried out partially, for the following claims:			
Claims searched completely :			
Claims searched incompletely :			
Claims not searched :			
Reason for the limitation of the search:			
see sheet C			
Place of search	Date of completion of the search	Examiner	
THE HAGUE	20 January 2003	Dupart, J.-M.	
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone			
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category			
A : technological background			
O : non-written disclosure			
P : intermediate document			
T : theory or principle underlying the invention			
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date			
D : document cited in the application			
L : document cited for other reasons			
& : member of the same patent family, corresponding document			

3
EPO FORM 1503 03.02 (P04C20)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Claim(s) searched completely:
1-9

Claim(s) not searched:
10,11

Reason for the limitation of the search:

Present independent claims 10 and 11 relate to chemically amplified resist compositions that are defined by reference to a process for manufacturing another product, namely a resist pattern that has desirable characteristics, namely a threshold resolution of 0.15 μ m or less in claim 10, or a line width difference between resist top and resist bottom of 10% or less in a resist pattern of 0.12 μ m in claim 11.

Neither the process for making the resist pattern, nor the obtained resist pattern are part of the claimed chemically amplified resist compositions.

Moreover, claims 10 and 11 are silent as to the essential components of the resist compositions.

Since both claims do not define the compositions themselves, a lack of clarity within the meaning of Article 84 EPC arises to such an extent as to render a meaningful search of the claims 10 and 11 impossible.

Therefore, claims 10 and 11 have not been searched.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 00 94 2481

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

20-01-2003

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5498506	A	12-03-1996	DE	4222968 A1	20-01-1994
			DE	59309211 D1	21-01-1999
			WO	9401805 A1	20-01-1994
			EP	0650608 A1	03-05-1995
			JP	3258014 B2	18-02-2002
			JP	7508840 T	28-09-1995
			KR	257956 B1	01-06-2000
US 5876900	A	02-03-1999	JP	3198915 B2	13-08-2001
			JP	9274320 A	21-10-1997
			KR	228467 B1	01-11-1999
EP 0749044	A	18-12-1996	JP	2956824 B2	04-10-1999
			JP	9005987 A	10-01-1997
			DE	69610161 D1	12-10-2000
			DE	69610161 T2	11-01-2001
			EP	0749044 A2	18-12-1996
			KR	207755 B1	15-07-1999
			TW	449674 B	11-08-2001
			US	5770343 A	23-06-1998
			US	5874195 A	23-02-1999
EP 0856773	A	05-08-1998	DE	69800897 D1	19-07-2001
			DE	69800897 T2	18-10-2001
			EP	0856773 A1	05-08-1998
			JP	10274852 A	13-10-1998
EP 0537524	A	21-04-1993	EP	0537524 A1	21-04-1993
			JP	5249662 A	28-09-1993
			US	5968712 A	19-10-1999
			US	2001038964 A1	08-11-2001
JP 63149640	A	22-06-1988	NONE		
US 5624787	A	29-04-1997	JP	2964874 B2	18-10-1999
			JP	7333834 A	22-12-1995
			KR	212928 B1	02-08-1999
			TW	390973 B	21-05-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 BRC00P248A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04623	国際出願日 (日.月.年) 11.07.00	優先日 (日.月.年) 12.07.99
出願人(氏名又は名称) 三菱レイヨン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ G03F 7/039, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ G03F 7/00-7/42, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 7-92681, A (日本ゼオン株式会社), 7. 4月. 1995 (07. 04. 95) 【請求項1】 【0127】 (ファミリーなし)	1-6 7-11
X Y	JP, 6-266110, A (日本電信電話株式会社), 22. 9月. 1994 (22. 09. 94) 【請求項5】 【0011】 (ファミリーなし)	1-6 7-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 00

国際調査報告の発送日

17.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎



2M

9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

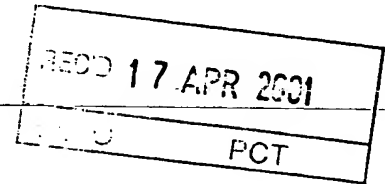
THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y Y	JP, 10-207069, A (東京応化工業株式会社), 7. 8月. 1998 (07. 08. 98), 【特許請求の範囲】 , 【0013】 ~ 【0016】 , 【0047】 ~ 【0051】 , (ファミリーなし)	7-9 10-11
Y	US, 5968713, A (Fujitsu Limited, Kawasaki, Japan) 19 Oct. 1999 (19. 10. 99) , Abstract, Claim, & US, 6013416, A & JP, 9-90637, A & KR, 97002472, A & DE, 19626003, A	7-9

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

51

出願人又は代理人 の書類記号 BRC00P248A	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04623	国際出願日 (日.月.年) 11.07.00	優先日 (日.月.年) 12.07.99
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ⁷ G03F 7/039, H01L 21/027		
出願人 (氏名又は名称) 三菱レイヨン株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>5</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input checked="" type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input checked="" type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 18.12.00	国際予備審査報告を作成した日 28.03.01		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山 鹿 勇 次 郎	2M	9223
電話番号 03-3581-1101 内線 3273			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ⅲ. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

1. 次に關して、当該請求の範圍に記載されている發明の新規性、進歩性又は産業上の利用可能性につき、次の理由により審査しない。

☐ 国際出願全体

☒ 請求の範圍 10-11

理由：

☐ この国際出願又は請求の範圍は、国際予備審査をすることを要しない次の事項を内容としている（具体的に記載すること）。

☒ 明細書、請求の範圍若しくは図面（次に示す部分）又は請求の範圍 10-11 の記載が、不明確であるため、見解を示すことができない（具体的に記載すること）。

請求の範圍 10-11 は、レジストパターンを形成するにあたり、希望的數値を單に羅列しただけであり、かかる數値を実現するために、何の材料／どんな構成／如何なる手段を用いたのか、一切記載されてないから、その發明が不明確であり、新規性及び進歩性に関する見解を示すことができない。

☐ 全部の請求の範圍又は請求の範圍が、明細書による十分な裏付けを欠くため、見解を示すことができない。

☐ 請求の範圍 について、国際調査報告が作成されていない。

2. ヌクレオチド又はアミノ酸の配列表が実施細則の附屬書 C（塩基配列又はアミノ酸配列を含む明細書等の作成のためのガイドライン）に定める基準を満たしていないので、有効な国際予備審査をすることができない。

☐ 書面による配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。

☐ フレキシブルディスクによる配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第1-2条-(PCT 3.5条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲

4

有

請求の範囲

1-3, 5-9

無

進歩性 (IS)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-9

無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲

1-9

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP, 7-92681, A (日本ゼオン株式会社) 7. 4月. 1995

文献2: JP, 6-266110, A (日本電信電話株式会社) 22. 9月. 1994

文献3: JP, 10-207069, A (東京応化工業株式会社) 7. 8月. 1998

文献4: US, 5968713, A (Fujitsu Limited, Japan) 19 Oct. 1999

請求の範囲 1-3

アミン誘導体を含む化学増幅型レジスト組成物は、文献1及び文献2に記載されている。

請求の範囲 4

環状アルキル基が窒素に結合したアミン誘導体は、文献1及び2に直接的に記載されていないが、当業者には自明の範囲である。

請求の範囲 5-6

文献1及び2に記載されたアミン誘導体は、請求の範囲5及び6の記載の物性を有することは、明らかである。

請求の範囲 7-9

脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位及びラクトン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位を有する重合体については、文献3及び4に記載されており、かかるポリマーを化学増幅型レジスト組成物の酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂として使用することは、当業者が容易に想起できたことである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. 国際出願の不備

この国際出願の形式又は内容について、次の不備を発見した。

明細書第5頁19行目の「4-ジメチルアミノゼンズアルデヒド」は、どのような化合物か、不明である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BRC00P248A	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04623	International filing date (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)	Priority date (day/month/year) 12 July 1999 (12.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G03F 7/039, H01L 21/027		
Applicant MITSUBISHI RAYON CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 18 December 2000 (18.12.00)	Date of completion of this report 28 March 2001 (28.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04623

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04623

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

- ☐ the entire international application.
- ☒ claims Nos. 10-11

because:

- ☐ the said international application, or the said claims Nos. _____ relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

- ☒ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. 10-11 are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

Claims 10-11 simply set forth wishful numerical values for forming a resist pattern and include absolutely no description as to the materials, composition and means used to realize such numerical values. This makes the invention vague and it is not possible to express a view on novelty and involvement of an inventive step.

- ☐ the claims, or said claims Nos. _____ are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.
- ☐ no international search report has been established for said claims Nos. _____

2. A meaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:

- ☐ the written form has not been furnished or does not comply with the standard.
- ☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04623

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	4	YES
	Claims	1-3,5-9	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-9	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 7-92681, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 7 April, 1995 (07.04.95)

Document 2: JP, 6-266110, A (Nippon Telegram and Telephone Corporation), 22 September, 1994 (22.09.94)

Document 3: JP, 10-207069, A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 7 August, 1998 (07.08.98)

Document 4: US, 5968713, A (Fujitsu Limited, Japan), 19 October, 1999 (19.10.99)

Claims 1-3

A chemical amplification resist composition containing an amine derivative is described in each of documents 1 and 2.

Claim 4

Although an amine derivative in which a cyclic alkyl group is bonded to nitrogen is not described directly in documents 1 and 2, it is considered to be within obvious knowledge for a person skilled in the art.

Claims 5-6

It is apparent that the amine derivatives described in documents 1 and 2 have physical properties described in claims 5-6.

Claims 7-9

Polymers which have the (meth)acrylic acid ester monomeric unit having the alicyclic structure and the (meth)acrylic acid ester monomeric unit having the lactone structure are described in documents 3 and 4, and a person skilled in the art could have easily conceived of using such polymers as a resin which is made soluble in an aqueous alkaline solution by the acid of a chemical amplification resist composition.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04623

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

What sort of a compound "4-dimethylaminozezaldehyde [phonetic]" mentioned in page 5, line 19 of the specification is remains unclear.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 1 月 18 日 (18.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/04706 A1

(51) 国際特許分類⁷: G03F 7/039, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04623

(22) 国際出願日: 2000 年 7 月 11 日 (11.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/198160 1999 年 7 月 12 日 (12.07.1999) JP
特願平 11/199098 1999 年 7 月 13 日 (13.07.1999) JP
特願平 11/199099 1999 年 7 月 13 日 (13.07.1999) JP
特願平 11/230059 1999 年 8 月 16 日 (16.08.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目 6 番 41 号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤原匡之 (FU-
JIWARA, Tadayuki) [JP/JP]. 脇阪幸也 (WAKISAKA,

Yukiya) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町 20
番 1 号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内 Hi-
roshima (JP). 遠山昌之 (TOOYAMA, Masayuki) [JP/JP];
〒230-0053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 10 番 1 号 三
菱レイヨン株式会社 化成品開発研究所内 Kanagawa
(JP).

(74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒
107-0052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 20 号 第 16 興和ビ
ル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CHEMICAL AMPLIFICATION RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 化学増幅型レジスト組成物

(57) Abstract: A chemical amplification resist composition comprising a resin which can be converted to a resin soluble in an aqueous alkaline solution by an acid, an acid generating agent which is activated by irradiation, and an amine derivative which shows such a basicity as to form a conjugate acid in water at 25°C, and has a medium polarity. The amine derivative acts as a quencher. The presence of the amine derivative allows the resist composition to form a finer resist pattern, and thus the resist composition can be suitably used particularly in a lithography using ArF excimer laser.

(57) 要約:

酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、光酸発生剤と、25°Cの水中において共役酸を形成し得る程度の塩基性を示し、中程度の極性を有するアミン誘導体とを含む化学増幅型レジスト組成物を開示する。このアミン誘導体はクエンチャーとして機能する。このため、本発明の化学増幅型レジスト組成物は、高精度で微細なレジストパターンの形成を可能とし、特に、ArFエキシマレーザーを使用するリソグラフィーにおいて、好適に使用することができる。

WO 01/04706 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

化学増幅型レジスト組成物

5

技術分野

本発明は、化学増幅型レジスト組成物に関し、特にエキシマレーザーあるいは電子線を使用する微細加工に好適な化学増幅型レジスト組成物に関する。

背景技術

10 近年、半導体素子あるいは液晶素子の製造における微細加工の分野においてはリソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が用いられ、具体的には従来のg線、i線に代表される紫外線からDUVへ変化してきている。

現在では、KrFエキシマレーザー（248nm）リソグラフィ技術が市場
15 に導入され、更に短波長化を計ったArFエキシマレーザー（193nm）リソグラフィ技術が導入されようとしており、更に次世代の技術としてはF₂エキシマレーザー（157nm）リソグラフィ技術が研究されている。また、これらと若干異なるタイプのリソグラフィ技術として電子線、EUV、X線、イオンビーム等のリソグラフィ技術についても精力的に研究されている。

20 このような短波長の光源あるいは電子線、EUV、X線、イオンビーム等に対する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン（IBM）社より「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発が精力的に進められている。

また、光源の短波長化においてはレジストに使用される樹脂もその構造変化を
25 余儀なくされ、KrFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、248nmに対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられ、ArFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、上記樹脂は193nmにおいては透明性が不十分でほとんど使用不可能であるため、193nmにおいて透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン

系樹脂が注目されている。

アクリル系樹脂としては、特開平4-39665号公報、特開平10-207069号公報等が挙げられ、シクロオレフィン系樹脂については特開平10-153864号公報等が挙げられる。

- 5 しかし、未だ性能的に不十分であり、より高い解像度、良好なレジスト形状が求められている。解像度低下、レジスト形状不良の原因としては空気中の塩基性物質あるいは基板から侵入する塩基性物質による酸の失活等が挙げられる。このような問題点を解決する手法として、例えばKrFエキシマレーザーリソグラフィにおいて塩基性化合物を添加する方法（特開平9-179300号公報）等
10 が知られている。

しかしながら、より高性能なレジストが工業的に求められているのが現状である。特にArFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、使用される光源（波長）、用いられる樹脂、要求される解像度も異なり、効果のある添加剤は見出されていなかった。

15

発明の開示

- 前述した点を考慮して、本発明の目的は、DUVエキシマレーザーリソグラフィあるいは電子線、EUV、X線、イオンビーム等のリソグラフィに用いた場合に、高い感度および解像度で良好なレジスト形状が得られる化学増幅型レジ
20 スト組成物を提供することにある。

この目的を達成するための本発明によれば、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、光酸発生剤と、25℃の水中において共役酸を形成し得る程度の塩基性を示し、中程度の極性を有するアミン誘導体とを含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物が提供される。

- 25 この化学増幅型レジスト組成物は、感度および解像度が高く、またレジスト形状が良好であり、高精度の微細なレジストパターンを安定して形成することができる。

従って、DUVエキシマレーザーリソグラフィや電子線、EUV、X線、イオンビーム等のリソグラフィ用、特にArFエキシマレーザーを使用するリソ

グラフィーに好適に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

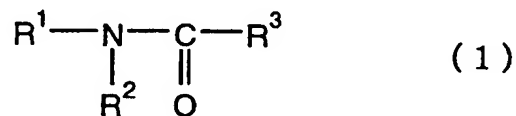
- 5 化学増幅型レジストに塩基性化合物を添加することは既に知られており、このような塩基性化合物は、光照射によって光酸発生剤から発生した酸をクエンチすると考えられることから、一般にクエンチャーと呼ばれている。

- クエンチャーの作用機構は明らかではないが、レジスト系内に酸塩基平衡を形成し、酸濃度が低下した部分へ新たに酸を補給する説等がある。しかしながら、
10 樹脂との相溶性や拡散等の要因も含まれるため、実際の作用機構はかなり複雑なものと推察される。

このクエンチャーをレジストに添加することにより、表面難溶化層の形成が抑えられ、解像度が向上する、あるいはP E D安定性が向上する等の効果が知られている。

- 15 本発明者らは、クエンチャーとして、以下に説明する3つの中の少なくとも1つの特徴を有するアミン誘導体を添加することにより、得られる化学増幅型レジストの解像度が大幅に向上し、レジスト形状が非常に良好となることを見出した。

- 本発明で使用されるアミン誘導体の第1の特徴は、その骨格に関する。即ち、
20 アミン誘導体は、一般式(1)で表わされるアミド化合物であることが好ましい。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ、水素または炭素数1から30のアルキル基を示す。)

- 25 また、特に解像度が高く、レジスト形状が良好である等の理由により、一般式(1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2つは、結合して環状骨格を形成していることが好ましい。

更に、同様の理由から、一般式(1)において、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方は、炭素数3から30の環状アルキル基であることが好ましい。

具体的には、N-シクロヘキシルホルムアミド、N-シクロヘキシルアセトアミド、1-シクロヘキシル-2-ピロリジノン、N-シクロヘキシル- δ -バレロラクタム、N-シクロヘキシル- ϵ -カプロラクタム、N-イソボルニルホルムアミド、N-イソボルニルアセトアミド、N-イソボルニル-2-ピロリジノン、N-イソボルニル- δ -バレロラクタム、N-イソボルニル- ϵ -カプロラクタム、N-アダマンチルホルムアミド、N-アダマンチルアセトアミド、N-アダマンチル-2-ピロリジノン、N-アダマンチル- δ -バレロラクタム、N-アダマンチル- ϵ -カプロラクタム、N-トリシクロデカニルホルムアミド、N-トリシクロデカニルアセトアミド、N-トリシクロデカニル-2-ピロリジノン、N-トリシクロデカニル- δ -バレロラクタム、N-トリシクロデカニル- ϵ -カプロラクタム、N-ジシクロペンタジエニルホルムアミド、N-ジシクロペンタジエニルアセトアミド、N-ジシクロペンタジエニル-2-ピロリジノン、N-ジシクロペンタジエニル- δ -バレロラクタム、N-ジシクロペンタジエニル- ϵ -カプロラクタム等を挙げることができる。

なお、一般式(1)で表わされるアミド化合物は、単独または2種以上を混合して使用することもできる。

また、一般式(1)で表わされるアミド化合物の含有量は、アミド化合物の種類により異なるので一概に言えないが、通常、光酸発生剤1モルに対して0.01~10モルであり、好ましくは0.05~1モルである。

通常の含有量の領域において、式(1)で表わされるアミド化合物の含有量が多いほどレジスト形状が良くなり、少ないほどレジストとしての感度や露光部の現像性が向上する傾向にある。

本発明で使用されるアミン誘導体の第2の特徴は、その塩基性の強度に関する。即ち、アミン誘導体は、25℃の水中において共役酸を形成し得る塩基性化合物であることが好ましい。

なお、塩基性化合物の塩基性は、共役酸の pK_a によって定量化することができる。本発明においては、25℃の水中における共役酸の pK_a は、-3~3で

あることが好ましく、 $-2 \sim 2$ であることがより好ましい。

共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の塩基性化合物をクエンチャーとしてレジスト組成物中に含有させることにより、特に、表面難溶化層の形成が抑えられ、解像度が向上する。

- 5 また、PED安定性が向上する等の効果があり、従来のクエンチャーに比べて、解像度向上効果が格段に高い。

共役酸の pK_a が -3 未満の塩基性化合物を用いるとレジスト形状が悪くなる場合があり、また共役酸の pK_a が 3 を超えると感度や露光部の現像性が低下する場合がある。

- 10 なお、共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の塩基性化合物は、必要に応じて単独または2種以上を組合わせて使用することができる。

- 本発明に用いられる共役酸の pK_a が $-3 \sim 3$ の塩基性化合物としては、例えば、アセトアミド、アセトアミジン、3-アミノピリジン-1-オキシド、4-ベンジルピリジン-1-オキシド、ベタイン、2-ブロモアニリン、2-ブロモ
15 ピリジン、2-クロロ-6-ニトロアニリン、4-クロロ-2-ニトロアニリン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、3-クロロ-オートルイジン、コルチシン、2-シアノピリジン、3-シアノピリジン、4-シアノピリジン、3, 5-ジブロモアニリン、3, 5-クロロアニリン、2, 5-ジクロロ-4-ニ
トロアニリン、3, 5-ジヨードアニリン、4-ジメチルアミノゼンズアルデヒ
20 ド、2, 4-ジメチルピリジン-1-オキシド、3, 5-ジニトロアニリン、5-エチル-2-メチルピリジン-1-オキシド、2-エチルピリジン-1-オキシド、3-エチルピリジン-1-オキシド、2-フルオロピリジン、3-フルオロピリジン、2-ヨードアニリン、2-ヨードピリジン、イソクレアチン、2-メ
トキシカルボニルアニリン、4-メトキシカルボニルアニリン、2-メトキシ
25 カルボニルピリジン、2-(N-メチルベンズアミド)ピリジン、2-(N-メチルメタンスルホンアミド)ピリジン、2-メチルピリジン-1-オキシド、3-メチルピリジン-1-オキシド、4-メチルピリジン-1-オキシド、3-メチルスルホニルアニリン、4-メチルスルホニルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、フェナジン、5-フェニルバルビ

ツリック酸、ヒラジン、ヒラジンカルボキシアミド、ヒラゾール、ピリダジン、
 3-ピリジンカルボニトリル、ピリジン-1-オキシド、ピリミジン、3-ピロ
 リン、キノキサリン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-4-メチルアミノピリジ
 ン、トリアゾリン、チオウレア、4-(トリフルオロメチル) アニリン、2, 4
 5, 6-トリメチルピリジン-1-オキシド、ジフェニルアミン、2-クロロアニ
 リン、2-アセチルピリジン、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-アセチ
 ルエタノールアミン、 β -プロピオラクタム、2-ピロリジノン、 δ -バレロラ
 クタム、 ϵ -カプロラクタム、ベンズアミド、N-メチルベンズアミド、N-エ
 チルベンズアミド、N-イソプロピルベンズアミド、N-イソブチルベンズアミ
 10 ド、N-s-ブチルベンズアミド、N-t-ブチルベンズアミド、N-ベンジル
 ベンズアミド、N,N-ジメチルベンズアミド、N,N-ジエチルベンズアミド、
 N,N-ジイソプロピルベンズアミド、ベンゾイルピペリジン、2-アザシクロ
 オクタノン、2-アザシクロノナノン、N-メチルアセトアミド、N-エチルア
 セトアミド、N-t-ブチルアセトアミド、N-ベンジルアセトアミド、N-p
 15 -メトキシベンジルアセトアミド、N-p-クロロベンジルアセトアミド、N,
 N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ウレア、N,N-ジ
 メチルホルムアミド、N-シクロヘキシルホルムアミド、N-イソプロピルアク
 リルアミド等が挙げられる。

なかでも、(メタ) アクリルアミド類、アセトアミド類、イソ酪酸アミド類、
 20 ホルムアミド類、ラクタム類が好ましい。

共役酸の pK_a が -3 ~ 3 の塩基性化合物の使用量は、その種類により適宜選
 定されるが、光酸発生剤 1 モルに対して、通常 0.01 ~ 10 モル、好ましくは
 0.05 ~ 1 モルである。

共役酸の pK_a が -3 ~ 3 の塩基性化合物は、多いほどレジスト形状が良くな
 25 り、少ないほど感度や露光部の現像性が向上する傾向がある。

本発明で使用するアミン誘導体の第 3 の特徴は、その極性に関する。即ち、
 アミン誘導体は、過度に高い極性および過度に低い極性を有しておらず、中程度
 の極性を有する塩基性化合物であることが好ましい。

なお、塩基性化合物の極性は、水/オクタノール分配係数 ($\log P$) によっ

て定量化することができる。本発明においては、25℃における水／オクタノール分配係数 (Log P) が、0～1.5であることがより好ましい。

ここでいう水／オクタノール分配係数 (Log P) は、J. Computational Chem. 誌、第9巻 (1988年刊)、第1号の第80～90頁
5 に記載される構造活性相関の関係式によって求められる。具体的には、対象となる塩基性化合物について、非経験的分子軌道法 (RHF/STO-3G) および半経験的分子軌道法 (AM1又はPM3) 等を用いて、その化合物の分子構造のエネルギー的な最適化を行い、その最適化された構造を用いて、上述の関係式により水／オクタノール分配係数 (Log P) を求めることができる。

10 この水／オクタノール分配係数 (Log P) は、小さいほど水の方に多く、大きいほどオクタノールの方に多く分配されることを表す。

水／オクタノール分配係数 (Log P) が0～1.5の塩基性化合物をクエンチャーとしてレジスト組成物中に含有させることにより、特に、表面難溶化層の形成が抑えられ、解像度が向上する。

15 また、PED安定性が向上する等の効果があり、従来のクエンチャーに比べて、解像度向上効果が格段に高い。

水／オクタノール分配係数 (Log P) が0未満の塩基性化合物を用いるとレジスト形状が悪くなる場合があり、また水／オクタノール分配係数 (Log P) が1.5を超えると感度や露光部の現像性が低下する場合がある。

20 なお、水／オクタノール分配係数 (Log P) が0～1.5の塩基性化合物は、必要に応じて単独または2種以上を組合わせて使用することができる。

本発明に用いられる水／オクタノール分配係数 (Log P) が0～1.5の塩基性化合物としては、例えば、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルホルムアミド、1-シクロヘキシル-2-ピロリジノン、ε-カプロラクタム、N-アダマンチルアセトアミド、N-イソプロピルイソ酪酸アミド、1-アセチル-3-メチルピペリジン、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリジノン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

なかでも、(メタ)アクリルアミド類、アセトアミド類、イソ酪酸アミド類、ホルムアミド類、ラクタム類が好ましい。

水/オクタノール分配係数(Log P)が0~1.5の塩基性化合物の使用量は、その種類により適宜選定されるが、光酸発生剤1モルに対して、通常0.01~10モル、好ましくは0.05~1モルである。

水/オクタノール分配係数(Log P)が0~1.5の塩基性化合物は、多いほどレジスト形状が良くなり、少ないほど感度や露光部の現像性が向上する傾向がある。

以上に説明してきたように、本発明においてクエンチャーとして使用されるアミン誘導体は、骨格に関する第1の特徴と、塩基性に関する第2の特徴と、極性に関する第3の特徴との少なくとも1つを有していることが好ましい。

この様なアミン誘導体の中で、本発明において使用することが特に好ましいことを確認できたものとしては、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルホルムアミド、1-シクロヘキシル-2-ピロリジノン、N-メチルアセトアミド、ε-カプロラクタム、1-アセチル-3-メチルピペリジン等を挙げることができる。

また、発明者らの現在までの検討によれば、上記の3つの特徴のうち、2つの特徴を兼備えるアミン誘導体がより好ましい傾向にあり、3つの全ての特徴を兼備えるアミン誘導体が更に好ましい傾向にある。

上記の様なアミン誘導体の使用量は、光酸発生剤1モルに対して、0.01モル以上が好ましく、0.05モル以上がより好ましく、10モル以下が好ましく、1モル以下がより好ましい。

なお、必要に応じて、上記の3つの特徴のうち少なくとも1つを有しているアミン誘導体の1種類以上を使用することができ、2種類以上を使用した場合には、その総量の使用量が上記の範囲内であることが好ましい。

以下では、本発明の化学増幅型レジスト中に含まれる酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂(単に樹脂とも記載する)について説明する。この樹脂は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる性質を持つものであれば特に限定はなく、化学増幅型レジスト組成物用の樹脂であればよい。これらは、リソグラフィーに使

用される光源によって、適宜に選択される。

例えば、KrFエキシマレーザーや電子線を光源とする場合には、エッチング耐性の高いp-ヒドロキシスチレンあるいはその誘導体を（共）重合した樹脂が好適に用いられる。このような樹脂は、当然ながら、酸によって脱離しアルカリ性の現像液に可溶となる官能基をその（共）重合体の構造中に有している。

このような（共）重合体としては、具体的には、p-ヒドロキシスチレン単量体単位の水酸基やその他の単量体単位のカルボキシル基を、アセトキシ基、t-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、メチルアダマンチル基等により保護したものが好適である。

10 光源がArFエキシマレーザーの場合は、その波長が短いため、上述したような樹脂はその光線透過率が低く使用できない。そのため光線透過率が高くエッチング耐性が比較的高い脂環式骨格を有する樹脂が好適に用いられる。

このような樹脂としては、具体的には、特開平9-090637号公報、特開平10-207069号公報記載されているアクリル系樹脂、特開平10-207070号公報、特開平10-218941号公報に記載されているオレフィン系樹脂が挙げられる。

しかしながら、本発明で開示されるアミド化合物および塩基性化合物をクエンチャーとして使用する場合、ArFエキシマレーザーリソグラフィ用樹脂としては、脂環式骨格を有する単量体単位とラクトン骨格を有する単量体単位を含む樹脂あるいはシクロオレフィン系樹脂が好ましく、特に、脂環式骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位およびラクトン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位を含む重合体が好ましい。

脂環式骨格を有する単量体単位は、樹脂およびその樹脂組成物に、透明性と高いドライエッチング耐性を付与できる。また、特に酸により脱離する保護基（脂環式基が直接保護基となっていてよい）を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。

脂環式骨格を有する単量体単位としては、脂環式骨格をエステル部に含む（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

特に、脂環式骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位としては、

- シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート及びこれらの単量体単位の脂環式環上にアルキル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基等の置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるものが好ましい。

具体的には、1-イソボニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレート等が挙げられる。

- 10 以上の様な脂環式骨格を有する単量体単位は、1種だけで、あるいは必要に応じて2種以上を組み合わせ用いることができる。

- また、ラクトン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位は、樹脂およびその樹脂組成物に、基板に対する密着性を付与する。また、特に酸により脱離する保護基（ラクトン基が直接保護基となってもよい）を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。

ラクトン骨格を有する単量体単位としては、ラクトン骨格をエステル部に含む（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

- 特に、ラクトン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体単位としては、 δ -バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、 γ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレート及びこれらの単量体単位のラクトン環上にアルキル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基等の置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるものが好ましい。

- 具体的には、 β -メタクリロイルオキシ- β -メチル- δ -バレロラクトン、 β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリド、パントラクトンメタクリレート等が挙げられる。

以上の様な脂環式骨格を有する単量体単位は、1種だけで、あるいは必要に応じて2種以上を組み合わせ用いることができる。

本発明において用いられる酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂の重量平均分子量は、特に限定はされないが、ドライエッチング耐性およびレジスト形状を考慮すると、1,000以上が好ましく、レジスト溶剤に対する溶解性と解像度を考慮すると、100,000以下が好ましい。

- 5 酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂の製造方法は特に限定されないが、例えば、あらかじめ、単量体、重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法が好適な製造方法として挙げることができる。

- 10 この滴下重合法に用いられる有機溶剤としては、単量体混合物、重合開始剤および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、1,4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

- 15 滴下重合法に用いられる重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物等が挙げられる。また、例えば、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類を連鎖移動剤として併用してもよい。

- 20 滴下重合する際、重合温度は50～150℃の範囲が好ましく、滴下時間は6時間以上が好ましい。滴下が終了した後は、2時間程度その温度を保持して重合を完結させることが好ましい。

- 25 次に、このように重合した共重合体溶液を、例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の良溶媒にて適当な溶液粘度に希釈した後、例えば、メタノール、水等の多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を濾別、十分に乾燥することにより本発明に用いられる樹脂を得ることができる。この再沈工程は、場合により不要であることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物はそのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除いた方が好ましい。

このようにして得られた樹脂を用いて、光酸発生剤と共に溶剤に溶解させるこ

とにより、化学増幅型レジスト組成物（溶液）を得ることができる。

ここで用いられる光酸発生剤については特に制限は無く、化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。

具体的には、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物およびジアゾメタン化合物等が挙げられる。

中でもオニウム塩化合物が好適であり、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。

10 具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

なお、光酸発生剤は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、光酸発生剤の使用量は選択された光酸発生剤の種類により適宜選定されるが、樹脂100質量部当たり、通常、0.1～20質量部、特に好ましくは0.5～10質量部である。この場合、光酸発生剤の使用量が0.1質量部未満では、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることが困難となるおそれがあり、また20質量部を越えると組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。

25 更に、用いられる溶剤は、目的に応じて任意に選択されるが、共重合体および光酸発生剤の溶解性を考慮すると同時に、それ以外の理由、たとえば、塗膜の均一性、外観、あるいは安全性等を考慮して選択するのが好ましい。

これらの条件を満たす溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン等の直鎖状ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル

アセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；シクロヘキサノール、1-オクタノール等のアルコール類；炭酸エチレン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶剤は、単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

加えて、レジスト組成物（溶液）中に、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合してもよい。

界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、ポリフローNo. 75（共栄社油脂化学工業製）、メガファックスF173（大日本インキ化学工業製）、サーフロンSC-105（旭硝子製）、L-70001（信越化学工業製）等が挙げられる。

このようにして得られたレジスト組成物（溶液）を用いてレジストパターンを形成するには、スピンコート等の公知の塗布手段により基板上に所定の厚さに塗布し、適宜乾燥処理を行った後、所定の光源により露光を行う。露光後、必要により露光後ベークを行ってから、アルカリ現像液により現像することにより、所定のパターンが得られる。

以上で説明してきた化学増幅型レジスト組成物は、特に高い解像度を有する。

具体的には、アルゴンフッ素エキシマレーザーを光源とする波長193nmの光を用いて、マスク上のライン/スペース=1/1パターンをベアシリコン上に形成した膜厚0.5ミクロンのレジストに、5mJ/cm²以下の露光量で1/4に縮小投影露光し、120℃で60秒間加熱処理を行い、23℃の2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像した場合の限界解

像度を、0.15ミクロン以下、より好ましくは0.14ミクロン以下、更に好ましくは0.13ミクロン以下、最も好ましくは0.12ミクロン以下とすることができる。

また、アルゴンフッ素エキシマレーザーを光源とする波長193nmの光を用いて、マスク上のライン/スペース=1/1パターンをベアシリコン上に形成した膜厚0.5ミクロンのレジストに、5mJ/cm²以下の露光量で1/4に縮小投影露光し、120℃で60秒間加熱処理を行い、23℃の2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像した場合の0.12ミクロンのパターンにおいて、レジスト上面と下面との線幅の差を10%以内とすることができる。

以下、実際に化学増幅型レジスト組成物を製造した場合の例に基づいて、本発明を更に具体的に説明する。なお、以下で特に断らない限り、「部」は「質量部」を意味し、試薬は市販の高純度品を使用した。

樹脂の特性は、以下の測定法により評価した。

15 <重量平均分子量>

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルム又はテトラヒドロフランを使用した。

<共重合体の平均共重合組成 (モル%) >

20 ¹H-NMRの測定により求めた。溶剤には、重クロロホルム又は重アセトンを使用した。

レジストの評価は、以下の方法で行った。

<感度>

25 レジスト組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、ホットプレートを用いて、120℃で60秒間プリベークを行い、膜厚0.5μmのレジスト膜を形成した。次いで、KrFエキシマレーザー露光機またはArFエキシマレーザー露光機を使用し、ライン/スペース=1/1パターンのマスクを1/4に縮小露光した後、ホットプレートを用いて120℃で60秒間露光後ベークを行った。次いで、23℃の2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水

溶液で60秒間現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。ライン・アンド・スペースパターン（ $L/S=1/1$ ）を $1/1$ の線幅に形成する露光量を感度として測定した。

＜限界解像度＞

- 5 上記露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（ μm ）を限界解像度とした。

＜レジスト形状＞

レジスト形状は、以下の3通りの方法の何れかで評価した。

- 第1方法：レジスト断面形状を電子顕微鏡にて観察し、形状不良のものを「×」、形状良好で表面難溶化層の形成が抑制されているものを「○」、形状がより良好で膜減りも抑制されており断面が矩形に近いものを「◎」と評価した。また、0.12ミクロンのパターンにおけるレジスト上面と下面との線幅の差（DD）を次式により算出した；
- 10

$$DD(\%) = (\text{下面の線幅} - \text{上面の線幅}) / \text{下面の線幅} \times 100。$$

- 第2方法：レジスト断面形状を電子顕微鏡にて観察し、矩形状の場合を「良好」、表面難溶化層の形成が見られた場合を「T-トップ」、上部（表面）側が細くなった場合を「テーパー状」、膜厚が薄くなった場合を「膜減り」と評価した。
- 15

（樹脂1）

- 20 窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1,4-ジオキサン20.0部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン（略称：MAdMA）29.3部、p-ヒドロキシスチレン（略称：HS）15.0部、1,4-ジオキサン62.5部、アゾビスイソブチロニトリル1.9部を混合した
- 25 単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量の水中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物（樹脂1）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

ついで、得られた樹脂1の各物性を測定した。重量平均分子量は12,000

、共重合組成比はMA dMA / HS = 51 / 49 モル%であった。

(樹脂2)

29.3部のMA dMAに代えて、22.0部のp-tert-ブトキシスチレン (略称: PTBST、分子量: 176) を使用した以外は、樹脂1の場合と同様に
5 、樹脂2を作製した。得られた樹脂2の重量平均分子量は12,000、共重合組成比はPTBST / HS = 51 / 49 モル%であった。

(樹脂3)

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1,4-ジオキサン20.0部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を8
10 0℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (略称: MA dMA) 29.3部、β-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン (略称: HGBMA) 21.2部、1,4-ジオキサン62.5部、アゾビスイソブチロニトリル1.9部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶
15 液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量のメタノール中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物 (樹脂3) の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

ついで、得られた樹脂3の各物性を測定した。重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMA dMA / HGBMA = 50 / 50 モル%であった。

20 (化学増幅型レジスト組成物1~10)

表1-1に示す様に、100部の樹脂と、光酸発生剤として2部のトリフェニルスルホニウムトリフレートと、光酸発生剤の0.1倍モルのアミン誘導体と、
溶剤として500部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを混合して均一溶液としたのち、孔径0.1 μmのメンブランフィルターでろ過し
25 、化学増幅型レジスト組成物1~10を調整した。

化学増幅型レジスト組成物1~3、7、9のレジストパターンを、KrFエキシマレーザー露光で評価し、結果を表1-2に示した。

また、化学増幅型レジスト組成物4~6、8、10のレジストパターンを、ArFエキシマレーザー露光で評価し、結果を表1-3に示した。

以上の評価結果より、特定の骨格を有するアミン誘導体を加えることにより、レジスト組成物の大きな感度低下を伴うことなく、解像度を向上でき、レジスト形状も良好であることが分かった。

5

(表 1-1)

組成物	樹脂	アミン誘導体
1	1	N-イソプロピルメタクリルアミド
2	1	N-シクロヘキシルホルムアミド
3	1	1-シクロヘキシル-2-ピロリジノン
4	3	N-イソプロピルメタクリルアミド
5	3	N-シクロヘキシルホルムアミド
6	3	1-シクロヘキシル-2-ピロリジノン
7	1	添加せず
8	3	添加せず
9	1	N-フェニルジエタノールアミン
10	3	2, 6-ジイソプロピルアニリン

(表 1-2)

組成物	感度 (mJ/cm^2)	解像度 (μm)	レジスト形状
1	11.6	0.26	○
2	10.2	0.25	◎
3	13.5	0.25	◎
7	10.1	0.35	×
9	35.2	0.35	×

10

(表 1-3)

組成物	感度 (mJ/cm^2)	解像度 (μm)	レジスト形状	DD (%)
4	4.0	0.12	○	7
5	3.6	0.12	◎	4
6	4.5	0.12	◎	4
8	3.6	0.16	×	16
10	25.6	0.17	×	25

(化学増幅型レジスト組成物 11～22)

- 表 2-1 に示す樹脂およびアミン誘導体を使用する以外は、化学増幅型レジスト組成物 1～10 の場合と同様に、化学増幅型レジスト組成物 11～22 を調整した。なお、N-イソプロピルメタクリルアミドの共役酸の pK_a は -1.5、
- 5 N-メチルアセトアミドの共役酸の pK_a は -0.42、 ϵ -カプロラクタム
の共役酸の pK_a は -0.46、ジメチルアミノエチルメタクリレートの共役酸の
 pK_a は 10、シアノエチルメタクリレートの共役酸の pK_a は -6 であった。

化学増幅型レジスト組成物 11～13、17～19 のレジストパターンを、KrF エキシマレーザー露光で評価し、結果を表 2-2 に示した。

- 10 また、化学増幅型レジスト組成物 14～16、20～22 のレジストパターン
を、ArF エキシマレーザー露光で評価し、結果を表 2-3 に示した。

以上の評価結果より、特定の塩基性を有するアミン誘導体を加えることにより、
レジスト組成物の大きな感度低下を伴うことなく、解像度を向上でき、レジスト
ト形状も良好であることが分かった。

15

(表 2-1)

組成物	樹脂	アミン誘導体
11	2	N-イソプロピルメタクリルアミド
12	2	N-メチルアセトアミド
13	2	ϵ -カプロラクタム
14	3	N-イソプロピルメタクリルアミド
15	3	N-メチルアセトアミド
16	3	ϵ -カプロラクタム
17	2	添加せず
18	2	ジメチルアミノエチルメタクリレート
19	2	シアノエチルメタクリレート
20	3	添加せず
21	3	ジメチルアミノエチルメタクリレート
22	3	シアノエチルメタクリレート

20

(表 2-2)

組成物	感度 (mJ / cm ²)	解像度 (μm)	レジスト形状
11	11.2	0.25	良好
12	12.2	0.26	良好
13	13.5	0.26	良好
17	10.1	0.35	T-トップ
18	35.2	0.35	テーパー状
19	11.0	0.35	T-トップ

(表 2-3)

組成物	感度 (mJ / cm ²)	解像度 (μm)	レジスト形状
14	5.0	0.13	良好
15	5.8	0.14	良好
16	6.0	0.14	良好
20	3.6	0.16	T-トップ
21	21.2	0.19	テーパー状
22	3.6	0.17	T-トップ

5

(化学増幅型レジスト組成物 23~34)

表 3-1 に示す樹脂およびアミン誘導体を使用する以外は、化学増幅型レジスト組成物 1~10 の場合と同様に、化学増幅型レジスト組成物 23~34 を調整した。

なお、N-イソプロピルメタクリルアミドの Log P は 0.97、1-シクロヘキシル-2-ピロリジノンの Log P は 1.21、N-シクロヘキシルホルムアミドの Log P は 0.83、N-アセチルエタノールアミンの Log P は -1.24、2-ピロリジノンの Log P は -0.58 であった。ここで示した、水/オクタノール分配係数 (Log P) は、RHF/STO-3G により計算した Ghose、Pritchett、Crippen の水/オクタノール分配係数である。

化学増幅型レジスト組成物 23~25、29~31 のレジストパターンを、K

r Fエキシマレーザー露光で評価し、結果を表3-2に示した。

また、化学増幅型レジスト組成物26~28、32~34のレジストパターンを、Ar Fエキシマレーザー露光で評価し、結果を表3-3に示した。

- 5 以上の評価結果より、特定の極性を有するアミン誘導体を加えることにより、
レジスト組成物の大きな感度低下を伴うことなく、解像度を向上でき、レジスト
形状も良好であることが分かった。

10 (表3-1)

組成物	樹脂	アミン誘導体
23	2	N-イソプロピルメタクリルアミド
24	2	1-シクロヘキシル-2-ピロリジノン
25	2	N-シクロヘキシルホルムアミド
26	3	N-イソプロピルメタクリルアミド
27	3	1-シクロヘキシル-2-ピロリジノン
28	3	N-シクロヘキシルホルムアミド
29	2	添加せず
30	2	N-アセチルエタノールアミン
31	2	2-ピロリジノン
32	3	添加せず
33	3	N-アセチルエタノールアミン
34	3	2-ピロリジノン

(表3-2)

組成物	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	レジスト形状
23	11.2	0.26	良好
24	13.2	0.25	良好
25	13.0	0.25	良好
29	10.1	0.35	T-トップ
30	15.2	0.35	膜減り
31	13.5	0.35	膜減り

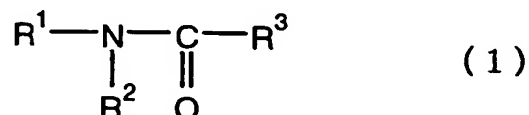
(表 3 - 3)

組成物	感度 (mJ / cm ²)	解像度 (μm)	レジスト形状
2 6	5 . 0	0 . 1 4	良 好
2 7	5 . 8	0 . 1 3	良 好
2 8	5 . 5	0 . 1 3	良 好
3 2	3 . 6	0 . 1 6	T-トップ
3 3	7 . 0	0 . 1 8	膜減り
3 4	5 . 0	0 . 1 7	膜減り

請求の範囲

1. 酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、光酸発生剤と、25℃
5 アミン誘導体とを含むことを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

2. アミン誘導体は、一般式(1)で表わされるアミド化合物であることを
特徴とする請求項1記載の化学増幅型レジスト組成物。



(式中、R¹、R²及びR³は、それぞれ、水素または炭素数1から30のアルキ
10 ル基を示す。)

3. 一般式(1)において、R¹、R²及びR³の少なくとも2つは、結合
して環状骨格を形成していることを特徴とする請求項2記載の化学増幅型レジ
スト組成物。

4. 一般式(1)において、R¹及びR²の少なくとも一方は、炭素数3
15 から30の環状アルキル基であることを特徴とする請求項2記載の化学増幅型レ
ジスト組成物。

5. アミン誘導体は、25℃の水中における共役酸のpK_aが-3~3で
ある塩基性化合物であることを特徴とする請求項1乃至4いずれかに記載の化学
増幅型レジスト組成物。

20 6. アミン誘導体は、25℃における水/オクタノール分配係数(Log
P)が0~1.5である極性を有する塩基性化合物であることを特徴とする請求
項1乃至4いずれかに記載の化学増幅型レジスト組成物。

7. 酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂は、脂環式骨格を有する(メ
タ)アクリル酸エステル単量体単位およびラクトン骨格を有する(メタ)アク
25 リル酸エステル単量体単位を含む重合体であることを特徴とする請求項1記載の
化学増幅型レジスト組成物。

8. 脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位は、シク

ロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート及びこれらの単量体単位の脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 記載の化学増幅型レジスト組成物。

9. ラクトン骨格を有する (メタ) アクリル酸エステル単量体単位が、 δ -バレロラクトン環を有する (メタ) アクリレート、 γ -ブチロラクトン環を有する (メタ) アクリレート及びこれらの単量体単位のラクトン環上に置換基を有する誘導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 記載の化学増幅型レジスト組成物。

10. アルゴンフッ素エキシマレーザーを光源とする波長 193 nm の光を用いて、マスク上のライン/スペース = 1/1 パターンをベアシリコン上に形成した膜厚 0.5 ミクロンのレジストに、5 mJ/cm² 以下の露光量で 1/4 に縮小投影露光し、120°C で 60 秒間加熱処理を行い、23°C の 2.38 質量 % の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で 60 秒間現像した場合の限界解像度が 0.15 ミクロン以下である化学増幅型レジスト組成物。

11. アルゴンフッ素エキシマレーザーを光源とする波長 193 nm の光を用いて、マスク上のライン/スペース = 1/1 パターンをベアシリコン上に形成した膜厚 0.5 ミクロンのレジストに、5 mJ/cm² 以下の露光量で 1/4 に縮小投影露光し、120°C で 60 秒間加熱処理を行い、23°C の 2.38 質量 % の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で 60 秒間現像した場合の 0.12 ミクロンのパターンにおいて、レジスト上面と下面との線幅の差が 10 % 以内である化学増幅型レジスト組成物。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/00-7/42, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 7-92681, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 07 April, 1995 (07.04.95), Claim 1; Par. No. [0127] (Family: none)	1-6 7-11
X Y	JP, 6-266110, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>) 22 September, 1994 (22.09.94), Claim 5; Par. No. [0011] (Family: none)	1-6 7-11
Y Y	JP, 10-207069, A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 07 August, 1998 (07.08.98), Claims; Par. Nos. [0013] - [0016], [0047] - [0051] (Family: none)	7-9 10-11
Y	US, 5968713, A (Fujitsu Limited, Kawasaki, Japan), 19 October, 1999 (19.10.99), Abstract, Claim & US, 6013416, A & JP, 9-90637, A & KR, 97002472, A & DE, 19626003, A	7-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October, 2000 (05.10.00)Date of mailing of the international search report
17 October, 2000 (17.10.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ G03F 7/039, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ G03F 7/00-7/42, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 7-92681, A (日本ゼオン株式会社), 7. 4月. 1995 (07. 04. 95) 【請求項1】 【0127】 (ファミリーなし)	1-6 7-11
X Y	J P, 6-266110, A (日本電信電話株式会社), 22. 9月. 1994 (22. 09. 94) 【請求項5】 【0011】 (ファミリーなし)	1-6 7-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 00

国際調査報告の発送日

17.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山 鹿 勇 次 郎

2M

9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 10-207069, A (東京応化工業株式会社),	7-9
Y	7. 8月. 1998 (07. 08. 98), 【特許請求の範囲】 , 【0013】 ~ 【0016】 , 【0047】 ~ 【0051】 , (ファミリーなし)	10-11
Y	US, 5968713, A (Fujitsu Limited, Kawasaki, Japan) 19 Oct. 1999 (19. 10. 99) , Abstract, Claim, & US, 6013416, A & J P, 9-90637, A & KR, 97002472, A & DE, 19626003, A	7-9